41128/30 DEC 1986

UDC. 543.31

SNI. 06 - 1138 - 1989

STANDAR INDUSTRI INDONESIA

CARA UJI

KADAR TIMBAL DALAM AIR

SII. 1439 - 85

REPUBLIK INDONESIA
DEPARTEMEN PERINDUSTRIAN

CARA UJI KADAR TIMBAL DALAM AIR

1. RUANG LINGKUP

Standar ini meliputi cara uji kadar timbal dalam air.

2. CARA UJI

Penentuan kadar timbal dalam air dapat dilakukan dengan salah satu dari 3 cara uji berikut :
- Cara "Ditizon" kolorimetri dengan batas konsentrasi 0,002 - 0,015 mg timbal.
- Cara spektrofotometri serapan atom, langsung.
  Batas konsentrasi 1,0 - 10 mg/l timbal.
- Cara spektrofotometri serapan atom, chelat-ekstraksi.
  Batas konsentrasi 100 - 1000 mg/l timbal.

Terhadap contoh air yang diduga mengandung kadar timbal tinggi, harus dilakukan pengenceran sehingga dapat termasuk dalam jarak ukur masing-masing penentuan cara uji tersebut.

2.1. Cara "Ditizon" Kolorimeter.

2.1.1. Prinsip

Ion timbal dalam suasana sedikit basa pada pH 8-9 bereaksi dengan ditizon yang larut dalam CCl_4 membentuk komplek timbal ditizonat yang berwarna merah.
Warna yang terbentuk dibandingkan terhadap standar secara spektrofotometer pada panjang gelombang 510 nm.

2.1.2. Gangguan

- Bismut
- Tin
- Tallium
- Tembaga
- Raksa
- Perak

2.1.3. Peralatan

- Spektrofotometer yang bekerja pada panjang gelombang 510 nm atau filterfotometer warna hijau yang mempunyai transmisi cahaya maksimum 510 nm dan dilengkapi dengan kuvet yang mempunyai ketebalan tembus cahaya 1 cm atau lebih.
- Corong pemisah 125 dan 250 ml
- Alat-alat gelas
  Semua alat-alat gelas yang akan digunakan harus dibersihkan dengan HNO_3 (1 + 1) kemudian dibilas sampai bersih dengan air bebas timbal.

2.1.4. Pereaksi

Semua pereaksi dan air suling yang digunakan relatip bebas timbal.

2.1.4.1. Larutan sediaan timbal baku

Larutkan 0,1599 g timbal nitrat anhidrous $Pb(NO_3)_2$ ke dalam labu ukur 1 liter, tambah 1 ml HNO_3 pekat dan encerkan dengan air suling sampai tanda batas.
1 ml = 0,1 mg Pb.

2.1.4.2. Larutan siapan timbal baku

20 ml larutan sediaan timbal baku masukkan dalam labu ukur 1 liter, encerkan dengan air suling sampai tanda batas.
1 ml = 0,002 mg Pb.

2.1.4.3. Larutan amonium sitrat

- Larutkan 50 g $(NH_4)_3\ C_6H_5O_7$ dalam 100 ml air suling.
  Tambah NH_4OH pekat sampai larutan alkalis terhadap indikator timol biru.
- Ekstraksi beberapa kali dengan 10 ml larutan ditizon sampai warna ekstrak terakhir tidak berubah dan bersihkan dengan CCl_4.

2.1.4.4. Larutan hidroksilamin hidroklorida

- Larutkan 20 g $NH_2OH.HCl$ dalam 65 ml air suling.
  Tambahkan NH_4OH pekat sampai larutan alkalis terhadap penunjuk timol biru.
- Ekstraksi beberapa kali dengan 10 ml larutan ditizon sampai warna ekstrak terakhir tidak berubah dan bersihkan dengan CCl_4.
- Asamkan larutan dengan HCl dan encerkan dengan air suling sehingga larutan menjadi 100 ml.

2.1.4.5. Penunjuk timol biru

Larutkan 0,1 g Na-timol sulfoneftalein dalam 100 ml air suling.

2.1.4.6. Ammonium hidroksida (NH_4OH pekat).

2.1.4.7. Larutan kalium sianida

Larutkan 5,0 g KCN dalam 50 ml air suling ekstraksi sama dengan butir 2.1.4.3.

2.1.4.8. NHO_3 pekat dan HNO_3 (1 + 99).

2.1.4.9. Larutan ditizon

Larutkan 0,05 g difenil tiokarbazon dalam 1 liter CCl_4. Simpan dalam botol tertutup asah warna coklat dan ditempat dingin. Larutan ini tahan sampai beberapa minggu.

2.1.4.10. Larutan sianida sitrat ammoniakal

- Larutkan 10 g KCN dan 10 g asam sitrat $H_3C_6H_5O_7.H_2O$ dalam 500 ml NH_4OH pekat dan encerkan sampai 1 liter.
- Ekstraksi sama dengan butir 2.1.4.3.

2.1.4.11. Karbon tetraklorida CCl_4.

2.1.4.12. Indikator metil oranye

Larutan 0,5 g metil oranye dalam 1 liter air suling.

2.1.5. Prosedur

2.1.5.1. Pembuatan kurva kalibrasi timbal baku

Ke dalam beberapa buah corong pemisah 125 ml masukkan 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 dan 10,00 ml larutan siapan timbal baku. Tambahkan air suling ke dalam masing-masing corong pemisah sampai volume larutan menjadi 25 ml.

- Ke dalam masing-masing corong tambahkan :
  10 ml larutan ammonium sitrat, 2 ml larutan hidroksilamin hidroklorida dan 5 tetes indikator timol biru.
- Basakan larutan dengan penambahan NH_4 OH pekat.
- Tambahkan dengan hati-hati 4 ml larutan KCN, kocok.
- Tambah HNO_3 (1 + 99) sampai terjadi warna hijau (pH 8,5 - 9).
- Tambahkan 5 ml larutan ditizon, se gera kocok kuat-kuat selama 30 sekon, pindahkan ekstrak ke dalam corong pemisah II.
- Ulangi ekstraksi beberapa kali dengan 5 ml larutan ditizon sampai warna ekstrak terakhir tetap hijau.
- Kumpulkan semua ekstrak ke dalam corong pemisah II, tambahkan 20 ml HNO_3 (1 + 99).
- Kocok selama 1 menit, buang larutan CCl_4.
- Encerkan larutan ekstrak dengan HNO_3 (1 + 99) sampai volume menjadi 50,0 ml.
- Biarkan lapisan terpisah, keringkan ujung corong dan pisahkan larutan timbal ditizonat yang berwarna merah ke dalam kuvet atau tabung Nessler.
- Tetapkan dalam waktu 15 menit secara spektrofotometri pada panjang gelombang 510 nm atau secara visual dengan tabung Nessler.
- Buat kurva kalibrasi timbal baku.

2.1.5.2. Penetapan contoh

- Kocok contoh air sampai bercampur rata dan pipet 25 ml contoh air yang mengandung tidak lebih dari 0,015 mg Pb ke dalam corong pemisah 125 ml.
  Jika kandungan timbal dalam contoh lebih kecil dari 0,05 mg/liter Pb, pipet 100 ml contoh ke dalam gelas kimia 250 ml, tambah HNO_3 pekat sampai asam terhadap metil oranye dan tambahkan sampai berlebihan 1 ml HNO_3 pekat.
- Uapkan di atas penangas air sampai ± 10 ml, dinginkan dan encerkan dengan air suling sampai ± 25 ml.
  Bersama dengan penguapan contoh, buatlah blangko terhadap 25 ml air suling dalam 1 ml HNO_3 pekat.
- Pindahkan secara kuantitatip ke dalam corong pemisah 125 ml.
- Lanjutkan pengerjaan sama dengan butir 2.1.5.1.

2.1.5.3. Pengukuran

Sebelum dilakukan pengukuran, volume akhir contoh, baku dan blangko harus sama.

1) Pengukuran secara visual

— Gunakan tabung Nessler yang sejenis dengan ukuran yang sama, bersih dan kering.
— Tempatkan beberapa buah tabung Nessler pada sebuah rak dengan dasar yang putih dan terang.
— Pindahkan secara kuantitatip larutan blangko, baku dan contoh ke dalam tabung Nessler.
— Bandingkan warna contoh terhadap blangko dan baku 2.1.5.1.
— Hitung kadar timbal dari contoh dalam mg/1 liter.

2) Pengukuran secara spektrofotometri
— Gunakan alat spektrofotometri atau filterfotometer yang bekerja pada panjang gelombang 510 nm dan dilengkapi dengan kuvet yang mempunyai ketebalan tembus cahaya 1 cm atau lebih.
— Atur fotometer pada serapan nol atau pada 100 % transmitan terhadap blangko sebagai pembanding.
— Tetapkan harga serapan contoh dan masing-masing baku pada panjang gelombang 510 nm.
— Hitung kadar timbal dalam mg/liter terhadap kurva kalibrasi baku.

2.1.6. Perhitungan

Cara visual

$$\text{Pb (mg/liter)} = \frac{\text{ml baku x mg standar x 1000}}{\text{ml contoh}}$$

2.1.7. Ketelitian dan ketepatan

Ketelitian dan ketepatan dengan cara ini ± 0,002 mg.

2.2. Cara Spektrofotometri Serapan Atom, Langsung.

2.2.1. Prinsip

Timbal yang terlarut ditentukan dengan menyalurkan contoh yang telah disaring.
Timbal total yang dapat diperoleh ditentukan dengan menyalurkan contoh yang telah dicerna dengan $HCl\text{-}HNO_3$ dan kemudian disaring.

2.2.2. Gangguan

— Logam lain tidak mengganggu penentuan timbal dengan menambah atau mengurangi jumlah radiasi yang diserap. Gangguan umum ini disebabkan oleh reaksi kimia.
— Adanya konsentrasi kalsium yang tinggi, ini sebaiknya dipakai metoda spektrofotometri serapan atom, chelat-ekstraksi.

2.2.3. Peralatan

— Spektrofotometer serapan atom, 283,3 mm
— Sumber cahaya timbal :
Lampu "hollow-cathode" multi elemen atau lampu "electrode less-dischange".
— Pengoksid :
Udara, yang telah dilewatkan melalui saringan ini, dipakai untuk mengeluarkan minyak, air dan bahan asing yang lain.
— Bahan bakar :
Gas asetilena baku
— Katup pengurang tekanan

2.2.4. Pereaksi

2.2.4.1. HCl pekat, p.a. (Bj. "19)

2.2.4.2. Larutan sediaan timbal

Larutkan 1,5999 g Pb $(NO_3)_2$ dalam campuran 10 ml HNO_3 (Bj 1,42) dan 100 ml air suling. Encerkan sampai 1 liter dengan air suling.
1 rol = 1 mg Pb.

2.2.4.3. Larutan baku timbal

Encerkan 100 ml larutan sediaan standar timbal sampai 1 liter dengan HNO_3 (1 + 499).
Simpan semua larutan dalam botol polietilena.

2.2.4.4. HNO_3 pekat, p.a. (Bj. 1,42).

2.2.4.5. HNO_3 (1 + 499).

2.2.5. Prosedur

2.2.5.1. Pembuatan kurva kalibrasi baku timbal.

- Siapkan masing-masing 100 ml blangko dan paling sedikit 4 larutan baku pada daerah konsentrasi timbal yang diharapkan dari contoh yang dianalisa dengan mengencerkan larutan sediaan timbal (2.2.4.2.) dengan HNO_3 (1 + 499).
- Untuk penentuan timbal total dapat diperoleh dengan tambahkan 0,5 ml HNO_3 (Bj. 1,42) dan lanjutkan sesuai butir berikut. Untuk penentuan timbal yang terlarut ini akan dilanjutkan dengan butir berikut.
- Salurkan (aspirate) larutan blangko dan larutan baku dan catat pembacaan instrumen. Salurkan HNO_3 (1 + 449) setiap kali penentuan antara baku.
- Buat kurva kalibrasi timbal baku.

2.2.5.2. Penetapan contoh

- Ukur 100 ml contoh yang telah diasamkan ke dalam gelas piala 125 ml.
- Tambahkan 5 ml HCl (Bj 1,19) pada masing-masing contoh.
- Panaskan contoh di atas penangas uap atau penangas listrik dalam ruangan asam sampai isi larutan berkurang 15 - 20 ml dan usahakan contoh jangan sampai mendidih.
- Dinginkan dan saring contoh dengan kertas saring halus (bebas abu) ke dalam labu takar 100 ml dan cuci kertas saring 2 atau 3 kali dengan air kemudian encerkan sampai tanda batas.
- Salurkan masing-masing contoh dan cacat pembacaan instrumen pada 283 mm. Salurkan HNO_3 (1 + 499) setiap kali penentuan.

2.2.6. Perhitungan

Hitung konsentrasi timbal dalam contoh dengan menggunakan kurva kalibrasi.

2.3. Cara Spektrofotometer Serapan Atom, Chelat-ekstraksi

2.3.1. Prinsip

Timbal yang terlarut dan timbal total yang diperoleh ini dichelat dengan pirolidin asam ditiokarbamat dan diekstrak dengan khloroform. Hasil ekstraksi ini diuapkan sampai kering dengan HCl panas dan diencerkan dengan air. Larutan ini disalurkan ke dalam nyala udara-asetilena dari spektrofotometer.

2.3.2. Gangguan

Sesuai butir 2.2.2.

2.3.3. Peralatan

Sesuai butir 2.2.3.

2.3.4. Pereaksi

2.3.4.1. Larutan indikator bromfenol blue

Larutkan 0,1 g bromfenol blue ke dalam 100 ml etanol 50 % atau isopropanol.

2.3.4.2. CS_2

2.3.4.3. $CHCl_3$

2.3.4.4. HCl pekat, p.a. (Bj 1,19)

2.3.4.5. HCl (1 + 2)

2.3.4.6. HCl (1 + 49)

2.3.4.7. Larutan sediaan timbal baku

Larutkan 0,3198 g Pb $(NO_3)_2$ dalam air yang berisi 1 ml HNO_3 (Bj 1,42) dan encerkan sampai 1 liter dengan air suling.
1 ml = 200 g Pb.

2.3.4.8. Larutan antara timbal baku

Larutkan 10 ml larutan sediaan timbal baku dan 1 ml HNO_3 (Bj 1,42) dengan air suling sampai 1 liter.
1 ml = 2 g Pb.

2.3.4.9. Larutan siapan timbal baku

Segera sebelum digunakan, encerkan 10 ml larutan antara timbal baku dan 1 ml HNO_3 (Bj 1,42) sampai 100 ml dengan air suling.

2.3.4.10. HCl pekat, p.a. (Bj 1,19).

2.3.4.11. Pereaksi pirolidin asam ditiokarbamat-khloroform

Tambahkan 36 ml pirolidin sampai 1 liter dengan $CHCl_3$. Dinginkan larutan dan tambahkan 30 ml CS_2 sedikit demi sedikit sambil diaduk.
Pereaksi ini dapat digunakan untuk beberapa bulan jika disimpan di tempat yang dingin dan gelap.

2.3.4.12. Larutkan NaOH (100 g/liter)

Larutkan 100 g $NaOH_4$ dalam air sampai 1 liter.

2.3.5. Prosedur

2.3.5.1. Pembuatan kurva kalibrasi timbal baku

- Siapkan blangko dan timbal baku yang mengandung dari 0,0 - 10,0 g Pb dari larutan antara timbal baku (2.3.4.8.) dengan melarutkan dalam air. Siapkan baku tiap kali akan digunakan.
- Untuk penentuan timbal total yang dapat diperoleh kembali gunakan gelas piala 125 ml, tambahkan 0,5 ml HNO_3 (Bj 1,42) dan lanjutkan sesuai butir berikut untuk penentuan timbal yang terlarut ini gunakan corong pemisah 250 ml dan lanjutkan sesuai butir berikut.
- Buat kurva kalibrasi.

2.3.5.2. Penetapan contoh

- Ukur sejumlah contoh yang telah diasamkan yang mengandung lebih kecil dari 100 g Pb (maksimum 100 ml) ke dalam gelas piala 125 ml dan atur volume sampai 100 ml dengan air.
  Catatan :
  Jika hanya penentuan timbal yang terlarut ini, ukurlah sejumlah contoh yang telah diasamkan yang berisi lebih kecil dari 100 g Pb (maksimum 100 ml) ke dalam corong pemisah 250 ml.
- Tambahkan 5 ml HCl (Bj 1,19) pada masing-masing contoh.
- Panaskan contoh di atas penangas uap atau penangas listrik dalam ruangan asam sampai volume larutan berkurang 15-20 ml dan usahakan contoh jangan sampai mendidih.
- Dinginkan dan saring contoh dengan kertas saring halus (bebas abu) ke dalam corong pemisah 250 ml. Cucilah kertas saring 2 atau 3 kali dengan air dan buat sampai air larutan kira-kira 100 ml.
- Tambahkan 2 tetes indikator bromfenol biru dan aduk.
- Atur pH dengan penambahan larutan NaOH (100 g/liter) sampai warna biru bertahan. (Tambahkan HCl (1 + 49) tetes demi tetes sampai warna biru hilang, kemudian 2,5 ml HCl (1 + 49) berlebihan.
- Tambahkan 10 ml piropilin asam ditiokarbamat-khloroform dan kocok selama 2 menit.
- Sumbat ujung corong pemisah dengan katun dan biarkan sampai cairan terpisah dan keluarkan fasa khloroform ke dalam gelas piala 100 ml.
- Ulangi ekstraksi dengan 10 ml khloroform ke dalam gelas piala yang sama.
  Catatan :
  Jika warna masih ada dalam $CHCl_3$, ekstraksi lagi larutan sampai lapisan $CHCl_3$ tidak berwarna.
- Tempatkan gelas piala di atas asbes penangas listrik dan uapkan sampai kering.
- Pegang gelas piala dengan sudut 45° dan pelan-pelan tambahkan tetes demi tetes 2 ml HNO_3 (Bj 1,42) kemudian putar-putar gelas piala agar asam mengenai residu.
- Tempatkan gelas piala di atas asbes penangas listrik dengan panas yang kecil dan uapkan sampai kering.
- Tambahkan 2 ml HCl (1 + 2) dan panaskan sambil diputar-putar selama 1 menit.
- Dinginkan dan pindahkan larutan secara kuantitatip ke labu takar 10 ml dan encerkan dengan air suling.
- Salurkan masing-masing contoh dan catat pembacaan instrumen.

2.3.6. Perhitungan

Tentukan berat timbal dengan kurva kalibrasi.
Konsentrasi Pb dalam g/liter = Pb, g/liter = (1000 /A) x B
A = Volume contoh, ml
B = Volume timbal dalam contoh, g.